

## CURING METHOD FOR FIBER REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

Patent Number: JP5038718

Publication date: 1993-02-19

Inventor(s): SAWANOBORI TAKEO; others: 03

Applicant(s): MITSUBISHI KASEI CORP

Requested Patent:  JP5038718

Application Number: JP19910220938 19910806

Priority Number(s):

IPC Classification: B29B11/16 ; B29B15/10 ; C08J5/24

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

PURPOSE: To provide the above curing method for a fiber reinforced composite material of superior preservation stability with good workability within a short time regardless of the change of environmental conditions, particularly change of temperature.

CONSTITUTION: A fiber reinforced composite material containing thermosetting resin and composed of a resin composition containing substantially no resin curing agent to be applied to fiber for impregnation is cured with solution containing the thermosetting resin curing agent and a solvent, dried and cured in the curing method for the fiber reinforced composite material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-38718

(43) 公開日 平成5年(1993)2月19日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B29B 11/16		7722-4F		
15/10		7722-4F		
C08J 5/24		7188-4F		
// B29K105:08				

審査請求 未請求 請求項の数2 (全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-220938	(71) 出願人 000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日 平成3年(1991)8月6日	(72) 発明者 澤登 丈夫 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
	(72) 発明者 田中 常雄 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
	(72) 発明者 佐藤 正一 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
	(74) 代理人 弁理士 小林 正明
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維補強複合材の硬化方法

(57) 【要約】

【目的】 保存安定性に優れた繊維補強複合材を、環境条件、特に温度の変動に拘わらず、作業性良く、短時間で硬化できる繊維補強複合材の硬化方法を提供する。

【構成】 热硬化性樹脂を含み、該樹脂の硬化剤を実質的に含まない樹脂組成物を繊維に含浸してなる繊維補強複合材に、該熱硬化性樹脂の硬化剤および溶媒を含む溶液を塗布し、乾燥し、硬化させることからなる繊維補強複合材の硬化方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂を含み、該樹脂の硬化剤を実質的に含まない樹脂組成物を繊維に含浸してなる繊維補強複合材に、該熱硬化性樹脂の硬化剤および溶媒を含む溶液を塗布し、乾燥し、硬化させることを特徴とする繊維補強複合材の硬化方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の硬化方法において、前記樹脂組成物が硬化促進剤を含むことを特徴とする繊維補強複合材の硬化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は繊維補強複合材の硬化方法に関する。さらに詳しくは、船舶、宇宙・航空機の構造材、その補修材および補強材、ゴルフクラブ、釣り竿、アーチェリー等のスポーツ用品、集成材の補強材等に用いられる、いわゆるプリプレグ等の繊維補強複合材の硬化方法に関し、中でも屋外での作業に特に好適な繊維補強複合材の硬化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 通常プリプレグと呼ばれる繊維補強複合材は、織物や一軸方向に配列した繊維等に熱硬化性樹脂と硬化剤を含む樹脂組成物を含浸させた材料である。このものは、通常常温ではべたつかず、柔軟性があり取り扱いが容易である。これを成形・加熱することにより所望の形状で硬化し、繊維強化樹脂複合材(FRP)が得られる。

【0003】 プリプレグを硬化する方法としては、成形後、加熱オーブンまたはオートクレーブ内に載置し、75~350℃程度に加熱して硬化する方法が最も一般的であり、この硬化には通常数時間から数日を要する。

【0004】 この硬化時間の短縮を図るため、比較的硬化温度の低い樹脂を含浸したプリプレグを用いる方法が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 最も一般的な、比較的高温で硬化するプリプレグの場合、硬化処理に長時間を要し、生産性が上がらない、大型成形物の製造にはそれに見合った加熱オーブンやヒーター等の熱源を必要とする、といった課題がある。

【0006】 硬化温度の低い樹脂を含浸させてなるプリプレグは、常温での保存安定性に難点があり、冷蔵庫に保管する必要がある上、ポットライフが短く、作業中に硬化してしまうおそれがある。またこの方法においては、冬場の屋外での作業のように、低温、特に気温10℃以下の低温下では実施不能となる等、季節による温度変化に適応させるのが難しい。

【0007】 本発明の目的は、上記課題を解決し、繊維補強複合材を環境条件、特に温度の変動に拘わらず、作業性良く、短時間で硬化できる繊維補強複合材の硬化方法を提供するにある。

【0008】 本発明の他の目的は、繊維補強複合材の保存安定性と、現場での短時間硬化を両立できる繊維補強複合材の硬化方法を提供するにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、熱硬化性樹脂を含み、該樹脂の硬化剤を実質的に含まない樹脂組成物を繊維に含浸してなる繊維補強複合材に該熱硬化性樹脂の硬化剤および該硬化剤の溶媒を含む溶液を塗布し、乾燥し、硬化させることからなる繊維補強複合材の硬化方法

10 法を提供する。

【0010】 本発明は、あらかじめ硬化剤を樹脂中に含むプリプレグの代わりに、実質的に硬化剤を含まない繊維補強複合材を用い、硬化剤は溶媒に溶解して溶液として該複合材に塗布し、乾燥することにより、該溶液中の硬化剤が、該複合材中にマイグレーションし、作業性良く、短時間で硬化せしめうこと、かつ実質的に硬化剤を含まない繊維補強複合材は、従来のプリプレグよりも保存安定性に優れることを見いだし完成されたものである。

20 【0011】 以下本発明をより詳細に説明する。

【0012】 本発明で用いる繊維補強複合材は、実質的に硬化剤を含有しない以外は、従来のプリプレグと特に異なるものではない。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等プリプレグ用熱硬化性樹脂として従来公知のいずれのものをも用いよう。

30 【0013】 プリプレグとは、補強繊維として用いられる繊維の一軸配向品、織物、不織布等にマトリックスとしての熱硬化性樹脂を含浸させ、通常厚さ0.1~2mm程度の板状にしたものである。通常は該樹脂と共に硬化剤を含有するが、本発明の繊維補強複合材は、実質的に硬化剤を含まない以外は、従来のプリプレグと同じである。硬化をより速やかに実施させるためには、繊維補強複合材を構成する樹脂組成物中に硬化促進剤を含有せしめるのが好ましい。

40 【0014】 補強用繊維の材質としては、炭素繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、ポリエチレン繊維、液晶ポリマー繊維等が例示される。補強用繊維の形態としては、一軸配向品、織物、不織布等が例示される。補強の際の強度を考慮すると、炭素繊維、中でも長繊維の炭素繊維が好ましい。

【0015】 本発明に用いる硬化剤は、繊維補強複合材の熱硬化性樹脂の種類に応じて選択すればよく、特に限定されない。具体的には、通常フェノール樹脂に対してはヘキサメチレンテトラミン、エポキシ樹脂にはポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、アミノエチルエタノールアミン等の直鎖または分枝脂肪族ポリアミン、N-アミノメチルピペラジン等の環

状脂肪族ポリアミン、キシリレンジアミン等の脂肪族芳香族アミン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミンおよびトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の第2または第3アミン類、アミンアダクト等の変性アミン、ポリアミド硬化剤、ポリアミドアダクト、ポリメルカプタン硬化剤、ポリスルフィド樹脂および2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類またはその塩類等が例示される。これらの中から好ましくは常温で樹脂を硬化させ、高強度を発現するものが採用される。

【0016】これらの硬化剤を溶解する溶媒は、該硬化剤を充分量溶解するものであれば特に限定されるものではない。溶媒として、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、アセトンおよびメチルエチルケトン等のケトン、テトラヒドロフラン等のエーテル、酢酸エチル等のエステル、ジメチルホルムアミド等のアミド、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、およびこれらの混合物等が例示される。

【0017】溶液中の硬化剤と溶媒の量比は、該溶液を塗布したとき、硬化剤が充分効果を發揮し、かつ作業性に悪影響を与える程度の高粘度とならない範囲であればよく、特に限定されるものではない。一般的には、溶媒1に対して、硬化剤が重量比で0.1～2程度であることが好ましい。

【0018】硬化剤の塗布量は、その種類およびブリフレグのマトリックス樹脂の種類にもよるが、一般的には、繊維補強複合材1m<sup>2</sup>当たり約10～200g、好ましくは約20～100gである。

【0019】本発明は、実質的に硬化剤を含まない繊維補強複合材に熱硬化性樹脂の硬化剤および溶媒を含む溶液を塗布することを主たる特徴とするが、硬化をより速やかに行うべく、該溶液中に硬化促進剤、常温硬化型接着剤等を含有せしめてもよい。また硬化剤および溶媒を含む溶液の他に、硬化促進剤および溶媒を含む溶液、常温硬化型接着剤および溶媒を含む溶液、硬化促進剤、常温硬化型接着剤および溶媒を含む溶液等を別々に用意し、繊維補強複合材に塗布してもよい。

【0020】本発明で用いられる硬化促進剤は、樹脂の種類に応じて選択され、ルイス酸、フェノール類、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン化合物、サリチル酸等のカルボン酸化合物、ベンジルジメチルアミン等の第3アミンおよびその塩類、ポリメルカプタンおよびイミダゾール類等が例示される。

【0021】常温硬化型の接着剤は、常温硬化型の樹脂と硬化剤を組合せたものであり、主剤としての樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、グリシルエーテル型エポキシ樹脂、グリシルアミン型エポキシ樹脂、グリシルエステル型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂およびハロ

ゲン化工ポキシ樹脂等のエポキシ樹脂が好ましい例として例示される。硬化剤としては、前記した硬化剤が例示される。

【0022】硬化剤、硬化促進剤および常温硬化型接着剤の配合量は、これらの種類にも依存し特に限定されるものではないが、一般的には重量比で、硬化剤1に対して、硬化促進剤は0.001～2、常温硬化型接着剤は0.1～20使用するのが好ましい。

【0023】繊維補強複合材に塗布する溶液の粘度は、約2～6000cP、より好ましくは約100～4000cPである。上記範囲であると、溶液中の硬化剤、硬化促進剤、常温硬化型接着剤等の有効成分が繊維補強複合材中に速やかにマイグレーションし、作業性よく、繊維補強複合材は短時間で硬化される。溶液粘度は微粉状シリカ、カーボンブラック等を溶液に添加して調整してもよい。

【0024】溶液塗布後の繊維補強複合材は、強制熱風乾燥すればより速やかに乾燥するが、自然乾燥でもよい。例えば10℃以下の低温下であっても30日前後で充分に硬化する。

#### 【0025】

【実施例】以下本発明を実施例に基づきより詳細に説明する。

#### 【0026】実施例1

一方に引き揃えた炭素繊維にエポキシ樹脂（商品名E-828、油化シェル（株）製）を含浸させた繊維補強複合材（繊維量175g/m<sup>2</sup>、樹脂含有率33重量%）に、アセトン1重量部にメルカプタン系硬化剤（商品名カプキュアWR-6、油化シェル（株）製）1重量部を溶かし込んだ溶液を、該繊維補強複合材の表面に約100g/m<sup>2</sup>となるように刷毛で塗布し、9℃で20日間放置して硬化させた。硬化した繊維補強複合材の引張強度を測定したところ270kg/mm<sup>2</sup>であった。

【0027】また上記で用いた繊維補強複合材を、溶液を塗布することなく約20～23℃で90日間放置したが、硬化することはなかった。

#### 【0028】実施例2

アセトン1重量部にメルカプタン系硬化剤（商品名エポメートQX-12、油化シェル（株）製）1重量部、硬化促進剤としてトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（商品名エピキュア3010、油化シェル（株）製）0.5重量部を溶かし込んだ溶液を、実施例1で使用したのと同じ繊維補強複合材に約100g/m<sup>2</sup>となるよう塗布した以外は、実施例1と全く同様に操作した。得られた繊維補強複合材の引張強度は270kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0029】実施例3

一方に引き揃えた炭素繊維にエポキシ樹脂（商品名E-828、油化シェル（株）製）1重量部とベンゾジメチルアミン0.1重量部とを含浸させた繊維補強複合材

(繊維量 $175\text{ g/m}^2$ 、樹脂含有率33重量%)に、アセトン1重量部にメルカプタン系硬化剤(商品名カブキュアWR-6、油化シェル(株)製)1重量部を溶かし込んだ溶液を、該繊維補強複合材の表面に約 $100\text{ g/m}^2$ となるように刷毛で塗布し、 $10^\circ\text{C}$ で30日間放置して硬化させた。硬化した繊維補強複合材の引張強度を測定したところ $250\text{ kg/mm}^2$ であった。

【0030】また上記で用いた繊維補強複合材を、溶液を塗布することなく約 $20\sim23^\circ\text{C}$ で90日間放置したが、硬化することはなかった。

【0031】比較例1

一方向に引き揃えた炭素繊維を補強繊維とし、 $120^\circ\text{C}$ 硬化型エポキシ樹脂配合樹脂をマトリックスとするプリプレグ(商品名Hy25、化成ファイバーライト(株)製、繊維量 $250\text{ g/m}^2$ 、樹脂含有率35重量%)に、常温硬化型エポキシ樹脂配合物(商品名EA94934、豊田合成(株)製)1重量部をメチルエチルケトン1重量部に溶解した液を約 $100\text{ g/m}^2$ となるように刷毛で塗布し、 $10^\circ\text{C}$ で35日間放置した。得られたプリプレグの引張強度は $205\text{ kg/mm}^2$ であり、充分硬化していなかった。

【0032】比較例2

常温硬化型接着剤(商品名910、大日本色材(株)製)3重量部を溶剤(商品名エポシンナー、大日本色材(株)製)2重量部に溶解した液をプリプレグ(商品名Hy17、化成ファイバーライト(株)製、繊維量 $175\text{ g/m}^2$ 、樹脂含有率35重量%)に約 $100\text{ g/m}^2$ となるよう刷毛で塗布し、 $9^\circ\text{C}$ で30日間放置した。得られたプリプレグの引張強度は $195\text{ kg/mm}^2$ であり、充分に硬化していなかった。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、繊維補強複合材を環境条件、特に温度の変動に拘わらず作業性よく、短時間で硬化させうる繊維補強複合材の硬化方法が提供される。さらに本発明によれば、屋外での作業に特に好適であり、季節による温度変動、特に冬場の $10^\circ\text{C}$ 以下の低温下においても、作業性よく、短時間で繊維補強複合材を硬化させうる繊維補強複合材の硬化方法が提供される。本発明によればさらに、繊維補強複合材の保存安定性と、短時間での硬化とを両立できる効率的な繊維補強複合材の硬化方法が提供される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 島本 勝次

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地  
三菱化成株式会社総合研究所内